

## 液体窒素温度のトリチウム透過電顕オートラジオグラフィ(I)

Tritium Transmission Electron Microscopic of Liquid Nitrogen Temperature

斎藤 秀雄\*・石田 洋一\*

Hideo SAITO and Yoichi ISHIDA

## I. 緒 言

オーステナイトステンレス鋼SUS316Lに見られる水素脆性は結晶粒界や析出物との界面に水素が集積することと深い関係にあるとされているが、実際、前報<sup>1)</sup>の結果は水素集積がこれらの界面で著しいことを示した。前報の報告は室温(253K)に近い温度で行われた実験の結果であり、水素が室温で拡散移動することを考えると水素の集積を定量的に明らかにするためには、水素が動きを止める温度で露光させる実験技術を開発する必要がある。本報告は液体窒素温度で露光すると室温(253K)に比べて母相中に見られる水素捕捉サイトはほとんど検出されなく、しかも黒化銀粒子の大きさは室温露光のそれに比べて約1/3以下である。またトリチウムの集積は双晶境界上の析出相や欠陥構造に優先的に捕捉されていることを明らかにした。観察は前報<sup>1)</sup>と同様超高压電子顕微鏡で行われた。

## II. 実験方法

## II-1 試料の作成と陰極電解法

薄膜電顕試料の作成および試料へのトリチウム導入は前報<sup>1)</sup>と同様な方法によって試みた。熱処理条件も同じで1373Kで3.6ks焼鈍した後、炉冷した。この試料をジェット研磨してからトリチウムを電解チャージした。このときに使用したトリチウム電解液の水溶液濃度は1N-NaOH、トリチウムの比放射能は3.7GBq/cm<sup>3</sup>、電流密度は5mA/cm<sup>2</sup>で7.2ksチャージした。

## II-2 液体窒素温度における長時間露光

トリチウム電解チャージ後、薄膜電顕試料両面に厚さ10nmのコロジオン膜を浸漬法によって貼布した。この貼布は試料の腐食を防止し、次に述べる原子核乳剤を貼布するのに必要な膜の均一性を保つために有効である。その後、十分乾燥してから前報と同様<sup>1)-3)</sup>な方法によって単分子層膜厚の原子核乳剤(Iford L4)を白金ワイヤー

ループ法によって試料表面に貼布した。乾燥後、薄膜電顕試料はFigure 1に示すように露光容器に収容した。ここで使用した露光容器は長時間低温露光できるボルト式密封型、円筒状のステンレス容器を作成した。この容器内はできるだけ多くの試料を露光できるように三段式になったステンレス製材料からなっており、各段に直径20mmの穴が4つあけられ、合計12個設定できる。この場所にそれぞれデスク状のガラスにのせた試料を露光できるように工夫した。さらに露光容器上蓋には直径6mm、長さ400mmのステンレス製パイプを溶接し、その端に三方コック取り付け容器内の真空および気体ガス封入できる構造とした。このステンレス製容器内に高純度窒素ガスを充填させた後、あらかじめ用意した20Lのデュア瓶中に液体窒素を入れ、この中に露光容器を入れた。液体窒素は連続的に補給し、7.2~7.8×10<sup>6</sup>s(約83~93日)露光した。露光期間中、露光容器壁面にできる結露防止のため、多量のシリカゲルを容器の底に入れた。また容器内圧防止および疑似黒化現象防止のため露光容器を真空引きにしてから0.1MPaの高純度窒素ガス(99.9995%)

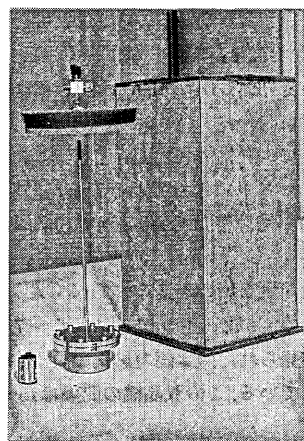


Fig. 1 Exposure vessel (left side) and liquid nitrogen vessel (right side)

\*東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

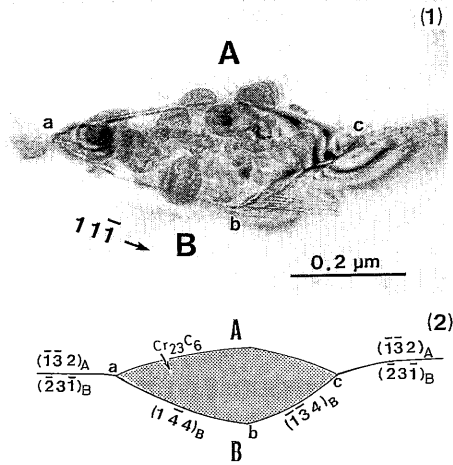


Fig. 2 Tritium transmission electron microscopic autoradiograph exposed at liquid nitrogen temperature (1) and the result of the orientation relationships analysis of the interfaces (2)

を封入し、この雰囲気中で露光した。露光後、容器全体を液体窒素から取り出して、室温に戻るまで大気中に放置(14.4ks)した。その後、前報<sup>2)</sup>で述べた規定の現象、定着、水洗を施してから超高圧透過電子顕微鏡(JEM-1250)で観察した。

### III. 観察結果

#### III-1 析出物/界面へのトリチウム集積

析出物と母相との界面にトリチウム集積が観察された写真をFigure 2に示す。試料の傾角を変えて同一視野を明視野像で観察し、析出物の両側の結晶粒の粒界方位関係を解析すると [012] 軸まわり、2.30rad (131.8度) 回転しており、整合双晶から0.03rad (2.0度) ずれた方位関係にあり、粒界面は  $(\bar{1}\bar{2}1)_A // (\bar{1}\bar{2}1)_B$  に平行であった。水素捕捉している界面はfigure 2に示されるようにB粒の a, b 指数面は  $(1\bar{4}4)_B$  および b, c は  $(\bar{1}\bar{3}4)_B$  面であった。このようなクロム炭化物(Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>)の析出した場所がトリチウム捕捉のサイトになっていることがわかる<sup>3)</sup>。この黒化銀粒子の平均粒径は約0.04μmで10個以上ここに集合している。

もう一つの例をFigure 3に示す。この組織はFigure 2と同一の性格のものであり、付近には6~7個の黒化銀粒子の集積が見られた。1個の黒化銀粒子中に多数の双晶縞が見られている。この双晶縞の間隔は15~50nmで非常に細かい。

#### III-2 ステップ状欠陥へのトリチウム集積

界面が階段状で一方の界面のみに黒化銀粒子の集積が

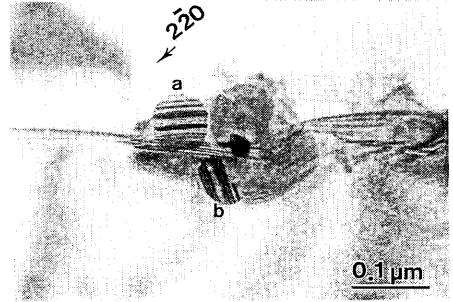


Fig. 3 Hydrogen trapping site with the same character as in figure 2.

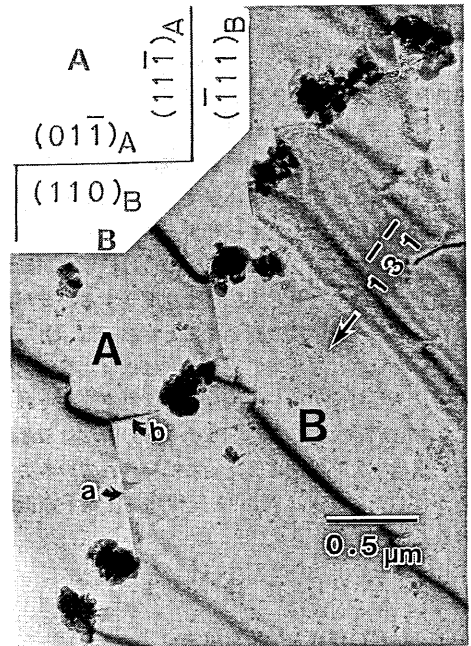


Fig. 4 Tritium transmission electron microscopic autoradiograph with trapping at incoherent twin boundaries b.

見られた結果をFigure 4に示す。この階段状の界面の方位関係をトレース解析をすると [012] 軸まわり、131.8度 (2.30rad) 回転しており、整合双晶から0.05rad (3.0度) ずれた方位にあることが判明した。この結晶方位解析からこの粒界は整合双晶境界で整合性のよい  $(111)_A // (11\bar{1})_B$  面 (整合双晶面 a 印) と整合性のよくない  $(01\bar{1})_A // (110)_B$  面 (非整合双晶面 b 印) とから成っている。水素を捕捉している界面は  $(01\bar{1})_B // (110)_B$  に平行である。この黒化銀粒子の平均粒径は約0.04μmの集合で、その集積した黒化銀粒子の全体の大きさは約0.25μmである。この黒化銀粒子の位置を統轄的に見ると、整合双晶面に

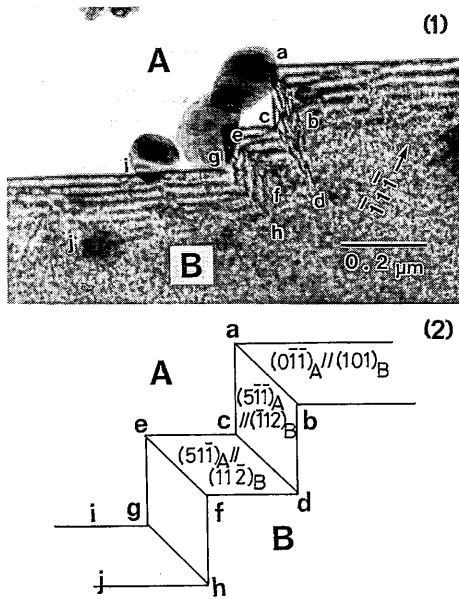


Fig. 5 Tritium transmission electron microscopic autoradiograph with trapping at the facet corners and dislocation in the grain boundaries.

はほとんどなく、非整合双晶面に優先的に存在していることがわかる。液体窒素温度の露出条件でも高次の双晶面に水素が捕捉されていると議論される。

III-3 粒界転位芯へのトリチウム集積

整合双晶境界と非整合双晶境界との交線部が試料表面と交わってできる場所にも水素捕捉が観察された例を Figure 5 に示す。この写真は B 側側だけが回折した条件  $g = \bar{1}1\bar{1}$  で観察した。この試料の傾角を変えて A・B 間の方位関係を解析すると、 $[011]$  軸まわり  $1.233\text{rad}$  ( $70.5^\circ$ ) 回転しており整合双晶から約  $0.01\text{rad}$  ( $0.4^\circ$ ) ずれた方位にある。トリチウム集積は非整合双晶境界  $(5\bar{1}\bar{1})_A //$

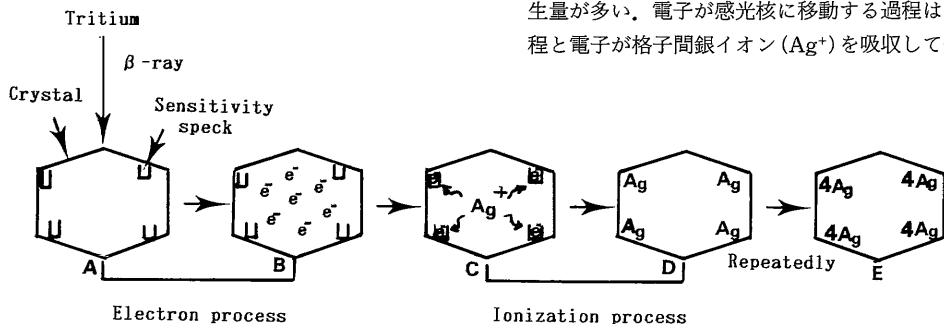


Fig. 6 Image formation mechanism.

$(\bar{1}12)_B$  と  $(5\bar{1}\bar{1})_A // (\bar{1}12)_B$  の高次の双晶面すなわちファセットコーナーに観察されている。Figure 5(2)に見られるようにトリチウムの集積は ac, eg の折れ曲がった先端付近に見られ, bd, fh にはない。これはまれな例であるが液体状の原子核乳剤の試料表面に貼布するとき乳剤が試料の一方の表面だけに貼布され、裏面に回りこまなかったためと推察される。ここでは粒界転位が薄膜表面と顔を出したあたりに (i, j) トリチウムの集積が見られる。

このようにファセットコーナーの折れ曲りの場所および粒界上に発生した転位芯にトリチウム集積が認められたこと、および整合双晶境界面に水素捕捉が見られないのは室温露光と同様である。

IV. 考 察

IV-1 液体窒素温度における水素捕捉の集積

前述した水素捕捉サイトの指数面をまとめたのが Table 1 に示す。この表から液体窒素温度における水素捕捉の場所は低指数面よりも高指数面の粒界面にあることがわかる。粒界析出相および母相中に析出したクロム炭化物、非整合双晶境界のステップ、また整合双晶境界と非整合双晶境界との交差部すなわち双晶ファセットコーナー、粒界転位芯などの欠陥構造が優先的に水素捕捉場所となっていた。

IV-2 液体窒素温度および253Kの露光過程

液体窒素温度のトリチウム・オートラジオグラフでは小さい黒化銀粒子の集積が観察された。前報では253K温度で露光すると、花柄模様<sup>3)</sup>を呈した黒化銀粒子が生成することを述べた。この黒化現象に関する潜像形成過程について示したのが Figure 6 である<sup>4)</sup>。潜像核を形成する過程には電子過程 (AB) とイオン過程 (CD) とがある。臭化銀結晶は銀イオンと臭化イオンとから構成されている。この結晶内にトリチウム ( $\beta$ 線) が入射すると、多量の2次電子が発生し、トリチウムからの  $\beta$ 線は光に比べてはるかに大きいエネルギーを持っているので電子の発生量が多い。電子が感光核に移動する過程はこの電子過程と電子が格子間銀イオン ( $\text{Ag}^+$ ) を吸収して銀原子とな

Table 1 Interfaces defect structure decorated by tritium

$\Sigma$ values of nearest coincidence system and the misorientation ( $\Delta\theta$ : Misfit Angle)	Interface orientation	Decorated defects	Planes hydrogen trapping	Figure number
$\approx 3$ $\Delta\theta=0.03\text{rad}$	$(\bar{1}\bar{2}1)_A//(\bar{1}\bar{2}\bar{1})_B$	precipitate	$(\bar{1}\bar{4}\bar{4})_B$ and $(\bar{1}\bar{3}\bar{4})_B$	2
$\approx 3$ $\Delta\theta=0.05\text{rad}$	$(\bar{1}\bar{2}1)_A//(\bar{1}\bar{2}\bar{1})_B$	decoration of grain boundaries	$(\bar{1}\bar{4}\bar{4})_B$ and $(\bar{1}\bar{3}\bar{4})_B$	3
$\approx 3$ $\Delta\theta=0.05\text{rad}$	$(01\bar{2})_A//(\bar{2}01)_B$	step of decorated defects	$(01\bar{1})_A//(\bar{1}10)_B$	4
$\approx 3$ $\Delta\theta=0.07\text{rad}$	$(0\bar{1}\bar{1})_A//(\bar{1}01)_B$	facet corners and dislocation core	$(5\bar{1}\bar{1})_A//(\bar{1}\bar{1}\bar{2})_B$ and $(\bar{5}\bar{1}\bar{1})_A//(\bar{1}\bar{1}\bar{2})_B$	5

るイオン過程とに分けられる。常温に近い253Kで露光すると、まず移動性の格子間銀イオンと電子が結合して1つの銀原子が生成され、CDE間の過程を繰り返して4つの銀原子が集合してはじめて潜像核1つを作る。これが結晶内部で次々に潜像核を作り、花模様の黒化銀粒子が生成するものと考えられる。

一方、これに対して液体窒素温度で露光すると、低温であるためイオン過程すなわち格子間銀イオンの移動が凍結される。感光核に電子が捕まっただけで、その先のイオン過程が凍結されている。格子間銀イオンの移動は常温へ昇温する際、きわめて短い時間でしか起こらない。黒化銀粒子の粒径が小さいのは、このためと推察される。このように黒化銀粒子の形状は格子間銀イオンの移動度によって大きく左右されるものと考えられる。

## V. 謝 辞

潜像形状過程に関して御教授頂いた富士写真フィルム株式会社足柄研究所、谷忠昭博士、塩沢猛公主任研究員および千葉大学工学部画像工学科、久下謙一博士に感謝する。また、トリチウムの導入は東京大学アイソトープ総合センターの共同利用で行った。

(1991年2月20日受理)

## 参 考 文 献

- 1) 齊藤秀雄, 石田洋一: 東京大学アイソトープ総合センターニュース, 15(1), 1984, 2
- 2) 齊藤秀雄, 石田洋一: 日本金属学会講演概要, 第106回大会, 1990, 383
- 3) 齊藤秀雄, 宮沢薫一, 石田洋一: 日本金属学会誌, 55, 4, (1991), 366
- 4) 水平敏知: 医師薬品出版KK.1978, 3